power consumption and increase of energy losses in traction network and power chain of traction mechanism.

In this mode the control of traction mechanism consists in alternating change of higher connection of traction motor to the lower one, leading to surges and fluctuations of energy consumption. To improve the coefficient of efficiency of traction motors, balancing a traction load in a traction power supply system, and thus improving the power coefficient of traction mechanism, it is suggested to input into unfilled area of power control between the highest and lowest characteristics, the additional intermediate native (running) traction characteristics.

They can be obtained by operative shutdown (temporary, in motion, and then, if necessary, an operative regeneration) of groups of motors (two engines in the branches) with P-connection. This will improve the controllability and expand the range of power control of traction mechanism. The running time of the locomotive will not change as the additional diagrams do not exclude the principal one, but complement it and are used if necessaru

Keywords: DC electric locomotives, discrete power control, excess power, irregular power consumption, power losses, traction motors shutdown

Представлено можливість моделювання гальваностатичного розряду джерел живлення циклічного типу роботи за допомогою емпіричних співвідношень. Проаналізовано структурні компоненти, які описують форму розрядної кривої

-

Ключові слова: структурне моделювання, гальваностатичний розряд, інтеркаляція

Представлена возможность моделирования гальваностатического разряда источников питания циклического типа работы с помощью эмпирических соотношений. Проанализированы структурные компоненты, которые описывают форму разрядной кривой

Ключевые слова: структурное моделирование, гальваностатический разряд, интеркаляция

EP-

-

1. Вступ

У теорії імпедансу досить широко використовується структурне моделювання при дослідженні різних електрохімічних процесів і систем [1].

Структурне моделювання ґрунтується на системному підході, при якому досліджуваний об'єкт розглядається як система, що складається з підсистем або елементів [2]. Окремі модельні компоненти знаходяться в безпосередній близькості, не проникаючи при цьому один в один. Взаємодія між ними здійснюється через поверхні, що розділяють їх, і зв'язки, таким чином, структурна модель електрохімічної системи є деякою електротехнічною схемою. Структурні імпедансні моделі будуються з елементів, які за своїм фізичним змістом відповідають модельованим процесам. При

УДК: 541.136

СТРУКТУРНЕ МОДЕЛЮВАННЯ ПРОЦЕСУ РОЗРЯДУ ЕЛЕКТРОХІМІЧНОЇ КОМІРКИ СТРУМУ З КАТОДОМ НА OCHOBI MgF₂

I.М. Гасюк

Доктор фізико-математичних наук, профессор*, декан фізико-технічного факультета E-mail: gasyukim@rambler.ru

М.Я. Січка* Контактний тел.: 097-790-15-84, 099-321-70-02 E-mail: mishasichka@rambler.ru

> С.В. Войтків Аспірант*

О.М. Угорчук Аспірант

*Кафедра матеріалознавства і новітніх технологій Прикарпатський національний університет ім. Василя Стефаника вул. Шевченка, 57, м. Івано-Франківськ, Україна, 76018

цьому елементами структурної моделі можуть бути як стандартні електротехнічні елементи, так і специфічні електрохімічні. Структурні моделі завжди дуже наочні і зрозумілі як з електротехнічної точки зору, так і з електрохімічної, що є їх безперечною перевагою. Проте до недавнього часу структурне моделювання використовувалося тільки в теорії імпедансу, тобто в моделях з малими струмами. У роботі [3] показано, що методи структурного моделювання можуть бути з успіхом застосовані і при моделюванні процесів розряду в акумуляторах при великих робочих струмах.

Експериментально доведено [3], що в загальному випадку рівняння, що описує розрядні характеристики хімічних джерел струму, повинне мати вигляд:

$$u = E_0 - Ri - Kf_2(i,q) + Af_3(q),$$
 (1)

де E_0 – EPC акумулятора; R – внутрішній опір акумулятора; *i* - струм розряду; K, A, B – експериментальні константи; q – кількість електрики, віддана акумулятором на момент вимірювання напруги *u*.

Таким чином, в загальному випадку така залежність є сумою чотирьох доданків (1), на підставі чого структурну модель акумулятора можна представляти у вигляді послідовних сполучених чотирьох елементів (рис.1).



Рис. 1. Структурна модель акумулятора

Першим елементом є ідеальне джерело постійної ЕРС (E_0). Другий елемент описує активаційноомічну частину в роботі акумулятора. Третій елемент перетворюється в нуль при q = 0 і росте за абсолютною величиною у міру розряду акумулятора, тобто даний елемент описує зміну напруги, пов'язану із ступенем розрядженості акумулятора. Тому дану зміну напруги умовно називають поляризацією розряду акумулятора. Останній елемент описує перехідні процеси, що виникають в акумуляторі при його включенні на розряд. Зміну напруги, що відповідає цьому елементу, умовно назвемо релаксаційною поляризацією.

Донайбільш перевірених емпіричних співвідношень, що описують зміну напруги на клемах акумуляторів при їх розряді постійним струмом, можна віднести співвідношення:

Шеферда [1] -

$$\mathbf{u} = \mathbf{E} - \mathbf{R}\mathbf{i} - \mathbf{K}\left(\frac{\mathbf{q}}{\mathbf{Q} - \mathbf{q}}\right)\mathbf{i} + \mathbf{A}\left[\exp\left(-\mathbf{B}\frac{\mathbf{q}}{\mathbf{Q}}\right) - 1\right]; \qquad (2)$$

Хаскіної-Даниленко [2] –

$$u = E - Ri - K\left(\frac{q}{Q-q}\right) + A\left[exp\left(-B\frac{q}{Q}\right) - 1\right];$$
⁽³⁾

Романова (модифікований вигляд) [2-4] -

$$\mathbf{u} = \mathbf{E} - \mathbf{R}\mathbf{i} - \mathbf{K}\left(1 - \exp\left(-\frac{\mathbf{q}\mathbf{i}}{\mathbf{Q} - \mathbf{q}}\right)\right) + \mathbf{A}\left[\exp\left(-\mathbf{B}\frac{\mathbf{q}}{\mathbf{Q}}\right) - 1\right]; (4)$$

де $Q-\varepsilon$ мність акумулятора, яку він здатний віддати при розряді (повна ємність акумулятора).

Окрім цих залежностей, існує багато інших більш вузьких і менш перевірених співвідношень [5-9].

Дані співвідношення отримані шляхом дослідження акумуляторів різних типів. Наприклад, рівняння Шеферда спочатку було отримане для кислотних акумуляторів, але в даний час воно широко використовується і при аналізі розряду лужних систем [2, 3].Завданням пропонованої роботи є аналіз можливостей структурного моделювання електрохімічної комірки стуму з катодом на основі MgF₂.

2. Результати і їх обговорення

Розрядні криві, отримані від літієвої електрохімічної комірки з катодом на основі синтезованого дрібнодисперсного фториду магнію MgF_2 при різних струмах розряду наведені на рис.1. [10] Згідно результатів роботи [8], якщо поляризація розряду описується співвідношенням Хаскіної-Даниленко (3), то лінійні ділянки кривих при різних струмах розряду повинні бути майже паралельними, оскільки при заданому $q = q_0$ точки на різних розрядних кривих відрізняються тільки на значення падіння напруги на активаційно-омічному опорі (Ri). Якщо ж нахил лінійних ділянок розрядних кривих зростає із зростанням величини розрядного струму, то це означає, що для моделювання такого виду розрядних кривих слід застосовувати рівняння Шеферда (2), оскільки в цьому співвідношенні К є функцією струму розряду:



Рис. 2. Співставлення розрядних кривих електрохімічної комірки з катодом на основі дрібнодисперсного фториду магнію при різних струмах розряду

Нами проведено структурне моделювання розрядних кривих (рис.2) та знайдено емпіричні коефіцієнти, представлені в таблиці. Як приклад, на рис.3 наведено результати апроксимації кривої, отриманої для струмів розряду за формулами (2–4). Хоча хороше узгодження апроксимаційних кривих (криву при розрядному струмі 1 мкА розбивали на 2 частини і моделювали кожну з них окремо) з експериментальними точками спостерігається для всіх моделей, розрахунок емпіричних коефіцієнтів показав розбіжності в їх значеннях для різних апроксимацій (див. табл. 1.).

У зв'язку з тим, що гальваностатична крива при дуже малих струмах розряду характеризується двома горизонтальними плато, то для моделювання кривої отриманої при густині струму 1мкА її розбивали на 2 криві. Найбільш чутливим до вибору моделі виявився коефіцієнт К, що описує процес поляризації зарядурозряду. Збільшення коефіцієнта К при зменшенні струму пов'язане із зміною максимально можливого значення впровадженої кількості літію (зменшується розрядна ємність). Для перевірки адекватності застосування аналітичних співвідношень до експериментальних даних ми використали методику [1], згідно якої сталі коефіцієнти знаходяться таким чином, щоб, по-перше, дане співвідношення найбільш точно описувало хід експериментальної залежності і, по-друге, якщо оптимальні коефіцієнти в цілому не змінюються в залежності від режимів розряду, то дане співвідношення в цілому не вимагає удосконалення і вірно описує досліджуваний об'єкт. Цим критеріям, в основному, задовольняє співвідношення Шеферда,

Таблиця 1

яке можна, очевидно, успішно використовувати для структурного моделювання процесів розряду не тільки нікель-кадмієвих акумуляторів [6-9], а й літій-іонних джерел струму циклічного типу роботи з катодом на основі дрібнодисперсного фториду.



Рис. 3. Апроксимація розрядних кривих за моделями Шеферда (2)

Повертаючись до аналізу компонентів структурної схеми, і, зокрема поляризації, оскільки перший елемент являє собою ідеальне джерело сталої ЕРС, описується константою і не вимагає детального обґрунтування, а другий – характеризує омічний спад напруги, що пов'язаний з структурою матеріалу катоду і особливостями його електропровідності, слід відзначити, що для даного типу джерел в широкому інтервалі струмів розряду справедливе співвідношення:

$$u_p = -K \frac{iq}{Q-q} . (6)$$

Це співвідношення можна представити як розряд деякого псевдо конденсатора

$$\mu_{p} = -\frac{q}{C}, \qquad (7)$$

де

$$C = C_0 \left(1 - \frac{q}{Q} \right); \quad C_0 = \frac{Q}{K} \quad , \tag{8}$$

де С
 - ємність псевдоконденсатора, яка зменшується по мірі розряду.

Незважаючи на те, що електрохімічні і фізичні процеси, що відбуваються при розряді акумулятора і конденсатора різні, з електричної точки зору ці процеси схожі.

Струм розряду	- I	E, B	R, Ом	К, Ом (В)		А, В	В	χ^2
Співвідношення Шеферда								
100 мкА	5.3	2	24580	11516	1.22		28.74	0.00068
80 мкА	4.9	4	28980	12900	1.21		29.08	0.0004
60 мкА	4.7	5	32100	17700	1.02		32.69	0.00059
50 мкА	4.6	6	29800	20100	1.14		35.17	0.00502
10 мкА	4.4	4	35500	58900	0.97		39.52	0.00436
1 мкА	4.37		24000	31000	0.89		16.36	0.00132
	2.94		47000	74000	0.47		27.63	0.00274
Співвідношення Хаскіної-Даниленко								
100 мкА	4.6	8	18100	1.15	1.22		26.67	0.00069
80 мкА	4.3	8	21900	1.117	0.81		29.97	0.00041
60 мкА	4.2	7	24100	0.963	1.22		28.65	0.00059
50 мкА	4.2	1	26700	0.864	1.36		29.55	0.00505
10 мкА	4.1	4	31200	0.765	1	.20	42.39	0.00124
1 мкА	4.17		23400	0.538	0.67		13.47	0.00574
	2.9	7	42300	0.690	0	.59	29.447	0.00465
Співвідношення Романова								
100 мкА	4.7	1	18400	11500	1	.22	22.68	0.00069
80 мкА	мкА 4.4		22200	14014	0.81		30.025	0.0004
60 мкА	60 мкА 4.2		24300	30700	1	.09	29.67	0.00059
50 мкА	4.1	1	29600	33450	1	.27	40.64	0.00325
10 мкА	4.0	5	55400	61000	1	.1	47.23	0.00154
1 мкА	4.1	4	62700	34000	0	.54	32.19	0.00547
	2.8	5	71600	81300	0	.38	17.63	0.00366

При розряді літієвого джерела струму з катодом на основі MgF_2 на останньому відбувається реакція, яка є основною струмотворчою реакцією.

$$xLi^+ + xe^- + MgF_2 \rightarrow Li_xMgF_2.$$
 (9)

Оскільки при $q \rightarrow Q$ поляризація розряду різко зростає за абсолютною величиною, а напруга комірки різко падає, то це свідчить про вичерпання ресурсу реакції (9). Дійсно, оскільки саме реакція (9) утримує потенціал позитивного електроду приблизно на однаковому рівні (під час розряджання комірки), то її вичерпування повинно призвести потенціал електрода до інших, більш низьких значень. Отже, з інтерпретації поляризації розряду (6) у вигляді розряду псевдоконденсатора (7) випливає висновок про те, що ресурс струмотворчої реакції для літієвих джерел струму можна коректно описати зменшенням ємності С псевдоконденсатора (8) під час розряду.

З рис. 1 видно, що нахил лінійних ділянок розрядних кривих зростає із збільшенням струму розряду. Таку поведінку розрядних кривих можна пояснити з огляду на те, що при збільшенні струму розряду зменшується глибина проникнення електрохімічного процесу всередину катоду і, як наслідок, зменшується ємність, оскільки зменшується ефективна катодна маса.



Рис. 4. Повна структурна модель акумулятора

Останній елемент блочної схеми (рис.4) описує перехідні процеси, що виникають в акумуляторі при його ввімкненні на розряд. Аналогічні співвідношення, що описують роботу цього елемента мають однаковий вигляд у рівняннях (2-4), а саме:

$$\mathbf{u}_{\mathrm{r}} = \mathbf{A} \left(\exp \left(-\frac{\mathbf{Bq}}{\mathbf{Q}} - 1 \right) \right) \,. \tag{10}$$

В роботі [3] показано, що у випадку нікелькадмієвого акумулятора структурно цей елемент можна представити у вигляді декількох псевдоконденсаторів, розміщених паралельно. Найпростіша структурна схема такого елемента наведена на рис.4, де R опір електроліту, C₂ - основний псевдоконденсатор, що відповідає основній струмотворчій реакції (9); r₁,r₂,C₁ елементи релаксаційного блоку; E - ідеальне джерело струму. Ця модель має доволі наочну електрохімічну інтерпретацію. Вонаописуєдві паралельні електрохімічні реакції, причому r₂ і C₂ - опір активації і псевдоємність основної струмотворчої реакції (9), а r₁ і C₁ - опір активації і псевдоємність паралельної (невідомої) електрохімічної реакції. Оскільки розрядні криві літійіонного акумулятора з катодом на основі рутилу з високою точністю моделюються рівнянням Шеферда (2), то можна припустити, що наявність релаксаційної компоненти у структурній моделі однозначно свідчить про існування електрохімічної реакції, що йде паралельно з основною струмотворчою реакцією при розряді комірки, причому ця паралельна електрохімічна реакція є відповідальною за появу початкової нелінійної ділянки розрядної кривої. У результаті заряду літій-іонного акумулятора на поверхні катоду будуть утворюватись нестійкі активні комплекси, що містять літій і вільні радикали розчинника електроліту (можливе утворення фториду літію). Завдяки розпаду цих комплексів і перерозподілу ступеня зарядження з глибиною електроду спостерігається спад напруги комірки зразу після її ввімкнення на розряд.

3. Висновки

В даній роботі ми показали, що емпіричні співвідношення, отримані для нікель-кадмієвих і свинцевих акумуляторів, можна з успіхом використати для моделювання розрядних кривих літій-іонних джерел струму циклічного типу роботи з катодом на основі фториду магнію рутильної структири, незважаючи на суттєві відмінності процесів, що в них відбуваються.

З аналізу результатів моделювання, найбільш придатним аналітичним виразом можна вважати співвідношення Шеферда (2), а структурну модель електрохімічної комірки представити у вигляді чотирьох компонент, кожна з яких описує окремий етап у формуванні розрядної кривої. Показано, що зміна форми розрядної кривої в залежності від величини струму розряду визначається поляризаційним елементом (відповідає за нахил лінійної її частини) та релаксаційною компонентою, що є відповідальною за нелінійний характер початкової ділянки.

Література

- 1. Хаскина, С.М., II Сб. работ по химическим источникам тока. / С.М. Хаскина, И.Ф. Даниленко // Л.: Энергоатомиздат, 1981. С 34.
- Теньковцев, В.В. Основы теории эксплуатации герметичных НК аккумуляторов. / В.В. Теньковцев, Б.И. Цептер // Л.: Энергоатомиздат, – 1985.
- 3. Романов, В.В., Химические источники тока./ Романов В.В., Хашев ЮМ. // М.: Сов. радио, 1978.
- 4. Гринберг, Л.С. II Сб. работ по ХИТ. Л.: Энергия, 1966. С.222.
- 5. Hyman, E.A. II U.S. Department of Energy. 1977. P.65.
- Галушкин, Н. Е. Анализ эмпирических зависимостей, описывающих разряд щелочных аккумуляторов/Галушкин Н.Е., Галушкина Н.Н.// Электрохимическая энергетика, – 2005 – 5(1) – с. 43-50.
- 7. Львов, А. Л. Литиевые химические источники тока / А. Л. Львов // Соросовский образовательный журнал. 2001. № 3. С. 45–51.
- 8. Львов, А. Л. Химические источники тока / А. Л. Львов // Соросовский образовательный журнал. 1998. № 4. С. 45–49.
- 9. O. Tremblay. Experimental Validation of a Battery Dynamic Model for EV Applications / Olivier Tremblay1, Louis-A. Dessaint // World Electric Vehicle Journal 2009 vol.3. ISSN 2032-6653
- Гасюк І.М. Вплив густини струму на розрядні характеристики літієвих джерел струму з катодом на основі MgF2 / І.М. Гасюк, М.Я. Січка, В.В. Угорчук, Л.С. Кайкан, П.П. Якубовський // Фізика і хімія твердого тіла - Т. 12, № 4 (2011) с. 1092-1096

Abstract

It was shown that the design of discharge curve lithium-ion batteries of cyclic type with the cathode based on magnesium fluoride MgF_2 could be carried out taking into consideration the empirical relations, describing the discharge of lead and nickel-cadmium batteries. The most suitable analytical pattern of the analyzed in the work could be considered Shepherd relation. The structural model of electrochemical cell could be presented in the form of

four components, each of which describes a certain stage in the formation of the discharge curve. The change of the shape of the discharge curve is determined by polarizing element that is responsible for the slope of the linear part, and by the relaxation component that is responsible for the non-linear nature of the initial position of the charge curve. The falling of maximum value of accumulated charge with the increase of current density is connected with a decrease of the depth of penetration of the electrochemical process inside the cathodic material. Presence of relaxation component in the structural model indicates the existence of an electrochemical reaction, which runs simultaneously with the main charge generating reaction during the discharge of the cell. This electrochemical reaction is responsible for the appearance of the initial non-linear position of the discharge curve

Keywords: structural modeling, galvanostatic discharge, intercalation

УДК 627.81:621.175.3

НАТУРНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ВОДОЕМОВ-ОХЛАДИТЕЛЕЙ

Л. Н. Антонова

Главный специалист, кандидат технических наук Тепломеханический отдел Харьковский научно-исследовательский и проектноконструкторский институт «Энергопроект» ул. Московский проспект, 10/12, г. Харьков, Украина, 61003 Контактный тел.: (067) 5451006

Г. И. Канюк

Профессор, доктор технических наук, заведующий кафедрой, декан энергетического факультета* Контактный тел.: (057) 733791482

Д. В. Михайский Старший преподаватель* Контактный тел.: (057) 7337865

Л. Н. Омельченко Доцент* Контактный тел.: (057) 733 78 65 А. Р. Фокина Ассистент* Контактный тел.: (099) 2173074 E-mail: anna.rostyslavna@gmail.com *Кафедра теплоэнергетики и энергосбережения Украинская инженерно-педагогическая академия ул. Университетская, 16, г. Харьков, Украина, 61003

Практика показала, что водоемы-охладители являются наиболее эффективными охладителями воды, так как обладают техническими и экономическими преимуществами по сравнению с другими охладителями. Однако, гидравлические и гидротермические процессы, происходящие в водоемах-охладителях, относятся к весьма сложным вопросам гидромеханики и теории тепло - и массообмена.

Как уже отмечалось, гидротермический режим водоема-охладителя, а соответственно и степень охлаждения потока, зависят от целого ряда факторов, тесно взаимосвязанных между собой. Так, например, рост мощности электростанции сопровождается повышением расхода или температуры циркуляционной воды, в результате чего увеличиваются теплопотери, обу-

Розглянуто призначення натурних досліджень водоймищ-охолоджувачів ТЕС та AEC. Проведено аналіз натурних гідротермічних досліджень водоймищ-охолоджувачів і гідротермічних споруд ТЕС і AEC, що експлуатуються. Представлено аналіз роботи водоймища-охолоджувача Вуглегірської ТЕС

Ключові слова: ТЕС, АЕС, натурне дослідження, водоймище-охолоджувач

┏-

Рассмотрено назначение натурных исследований водоемов-охладителей ТЭС и АЭС. Проведен анализ натурных гидротермических исследований водоемов-охладителей и гидротермических сооружений эксплуатируемых ТЭС и АЭС. Представлен анализ работы водоема-охладителя Углегорской ТЭС

Ключевые слова: ТЭС, АЭС, натурное исследование, водоемохладитель

п

-П

1. Исходные положения

Назначение натурных исследований водоемовохладителей.

Техническое водоснабжение тепловых электростанций осуществляется и проектируется по прямоточной и оборотной схемам с использованием естественных или наливных водоемов-охладителей, градирен и брызгальных устройств. Для атомных электростанций, как правило, техническое водоснабжение по оборотной схеме с наливными водоемами-охладителями и, соответственно, с применением градирен и брызгальных устройств. Использование наливных водоемов-охладителей для производственного водоснабжения предприятий и объектов, не имеющих отношения к АЭС, запрещается [1].